



## **AValiação de Propriedades Mecânicas de Cerâmicas de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> por Indentação Vickers.**

Ussui, V.; Lazar, D.R.R.; Bressiani, A.H.A.; Paschoal, J.O.A.

e-mail: vussui @ ipen.br

IPEN – CNEN/SP

Caixa postal 11049 – CEP 05422-970 – Pinheiros /SP

### **RESUMO**

Cerâmicas do sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> apresentam condutividade mista (iônica e eletrônica), constituindo um material de interesse para aplicações eletroquímicas, como catalisadores e anodo de células a combustível do tipo óxido sólido, onde as propriedades mecânicas são um importante requisito. Este trabalho apresenta a avaliação da dureza e tenacidade à fratura, de cerâmicas preparadas a partir de pós obtidos por co-precipitação. Foram analisadas amostras contendo 3 e 9 mol% de ítria e teores de titânia variando de 0 a 20 mol%. Os resultados mostram que na série com 3 mol% de ítria, a dureza diminui até adições de 15 mol% de titânia enquanto na série com 9 mol% de ítria, a dureza aumenta até adições de 5 mol% de titânia. A tenacidade à fratura na série com 3 mol% de ítria aumenta até adições de 10 mol% de titânia. Este comportamento é explicado como sendo decorrente de uma mudança no mecanismo de deflexão de trincas, a partir de observações por microscopia eletrônica de varredura.

*Palavras-chave: zircônia, ítria, titânia, cerâmica, indentação vickers.*

### **1. Introdução**

Cerâmicas à base de zircônia, estabilizadas com a adição de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e outros, são amplamente estudadas por apresentarem destacadas propriedades elétricas, mecânicas, térmicas, ópticas e químicas. O conjunto destas propriedades possibilita aplicações como meios de moagem, revestimentos em turbinas,



catalisadores, biomateriais, dispositivos eletroquímicos, componentes para células a combustível do tipo óxido sólido, entre outros<sup>(1,2,3)</sup>.

A busca de soluções para algumas limitações no seu emprego, como a degradação, em ambiente úmido a baixa temperatura<sup>(4)</sup> e o elevado custo dos óxidos de alta pureza<sup>(5)</sup>, assim como o desenvolvimento de novas aplicações, motivaram a investigação de sistemas ternários, onde são considerados os efeitos da adição de mais de um dopante. Uma das propriedades de interesse, desenvolvidas a partir destes sistemas, é a condutividade mista, iônica e eletrônica, reportada, inicialmente para o sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ <sup>(6)</sup> e, posteriormente, para o sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ <sup>(7)</sup>. Este último sistema tem despertado interesse pelo seu potencial de aplicação em uma variedade de dispositivos, como anodo em células a combustível, membranas para separação de oxigênio e catalisadores<sup>(8,9)</sup>. As propriedades mecânicas desta cerâmica possibilitam a deposição, sobre o anodo, dos demais componentes da unidade modular de células a combustível do tipo óxido sólido, e conseqüentemente a utilização de camadas mais finas do eletrólito, diminuindo a resistência elétrica e a temperatura de operação da célula<sup>(10)</sup>. Neste contexto, o presente trabalho apresenta os estudos dos efeitos da adição de titânio, na dureza e na tenacidade à fratura de cerâmicas de  $ZrO_2-Y_2O_3$  preparadas por co-precipitação em meio amoniacal, analisando a influência das fases cristalinas formadas, pelo método de Rietveld, e o modo de propagação das trincas, observadas ao microscópio eletrônico de varredura.

## **2. Procedimento experimental**

As principais matérias-primas empregadas foram soluções de oxicloreto de zircônio, cloreto de titânio e cloreto de ítrio. A preparação da solução de oxicloreto de zircônio foi desenvolvida a partir da abertura do minério zirconita, implantada na Usina Piloto de Zircônio do IPEN. Para a preparação da solução de cloreto de ítrio, foi empregada a dissolução do óxido de ítrio PA, da Aldrich. A preparação da solução de cloreto de titânio foi adaptada a partir de um método analítico e aprimorado neste trabalho, constituindo uma etapa fundamental para que o processo de co-precipitação pudesse ser empregado<sup>(11)</sup>.



O processo de co-precipitação, a caracterização dos pós produzidos, bem como a o estudo de sinterização destes materiais estão descritos em trabalhos anteriormente publicados<sup>(12,13)</sup>. Foram preparadas cerâmicas com 3 mol% de ítria, aqui denominadas ZY3 e 9 mol% de ítria, para cuja identificação adotou-se ZY9, e com os teores de titânia variando de 0 a 20 mol%. A codificação empregada é  $ZY_nT_m$ , onde  $n$  e  $m$  são as concentrações molares do ítrio e do titânio, respectivamente.

Os pós cerâmicos foram conformados em matriz cilíndrica utilizando uma prensa uniaxial e pressão de 100 MPa. As sinterizações foram realizadas ao ar a 1400°C, por 05 horas. As cerâmicas produzidas foram cortadas no sentido longitudinal, e polidas. A análise da estrutura cristalina foi realizada em difratômetro Rigaku DMAX 2000; as fases presentes foram quantificadas utilizando o programa DBWS. A determinação do tamanho médio de grãos foi realizada após ataque térmico, utilizando o programa Quantikov. A dureza Vickers foi calculada empregando-se a equação 1, apresentada a seguir:

$$H_v = 0,18544 \cdot P/d^2 \quad (\text{Eq.1})$$

Onde  $0,18544$  é uma constante relativa ao ângulo de 136° da face do indentador piramidal,  $P$  é a carga aplicada em Newtons e  $d$  é a diagonal da impressão, em metros.

A tenacidade à fratura foi calculada a partir do comprimento das trincas que se formam nos vértices da indentação. Cerâmicas à base de zircônia formam trincas do tipo Palmqvist, adotando-se, neste trabalho, a equação 2, desenvolvida por Shetty, Wright, Mincer e Clauer<sup>14</sup>.

$$K_{1C} = 0,0319 \cdot P/a \cdot l^{(1/2)} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde  $P$  é a carga aplicada em Newtons e  $a$  e  $l$  são o comprimento da semidiagonal da impressão e das trincas, respectivamente.

### **3. Resultados e discussão**

Na figura 3.1 é apresentada a variação do tamanho médio dos grãos das amostras. Na série ZY3 (a), observa-se que o tamanho de grãos aumenta com o

aumento da concentração de titânio enquanto na série ZY9 (b) o tamanho de grãos diminui inicialmente e posteriormente torna a aumentar.

A fase tetragonal predomina em quase todas as composições, como mostra a quantificação das fases presentes, apresentada na Figura 3.2a. A fase monoclinica está presente em todas as amostras, em concentrações na faixa de 2,5 a 5 %. A fase cúbica é observada em amostras contendo 5 a 15 mol % de  $\text{TiO}_2$ . Nas amostras contendo 20 e 30 mol% de  $\text{TiO}_2$ , foi detectada a presença do titanato de zircônio e a ausência da fase cúbica.

A composição de fases obtidas para a série ZY9, apresentada na figura 3.2b, mostra que a fase cúbica predomina inicialmente, ocorrendo um aumento gradativo da concentração da fase tetragonal. O titanato de zircônio é observado apenas na amostra ZY9T20, com concentração mais elevada do na amostra ZY3T20. O aumento da concentração da fase tetragonal, simultânea ao aumento/conservação do tamanho de grãos, mostra que a adição de titânia permite a existência de grãos tetragonais com dimensões maiores que o tamanho crítico de transformação ( $\pm 0,75\mu\text{m}$ ) para cerâmicas de zircônia-ítria.

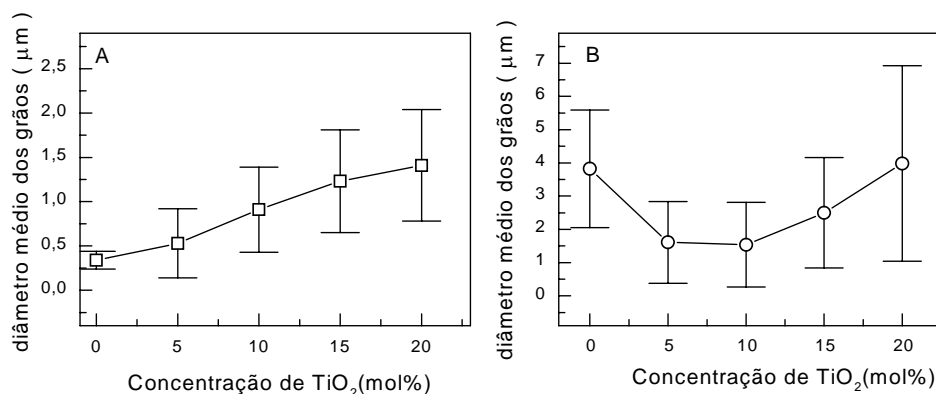


Figura 3.1. Diâmetro médio dos grãos das cerâmicas de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , séries ZY3 (a) e ZY9 (b), em função da concentração molar de  $\text{TiO}_2$ .

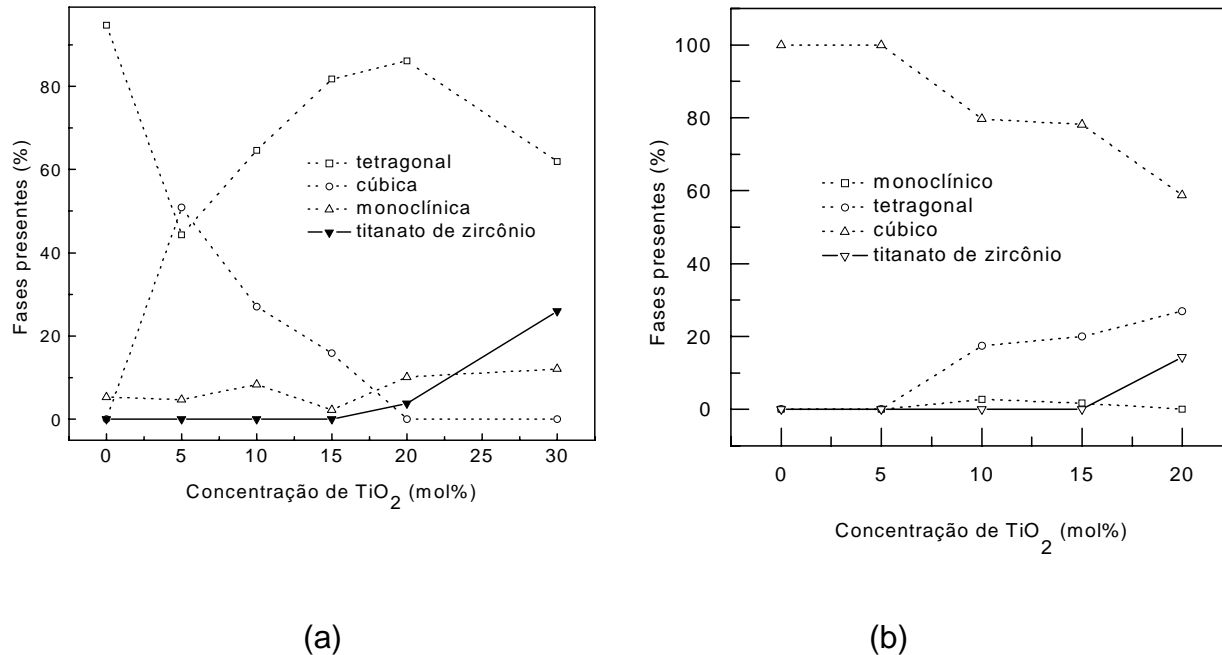


Figura 3.2. Composição das fases presentes, calculada pelo método de Rietveld, em função da concentração molar de TiO<sub>2</sub>, nas amostras das séries ZY3 (a) e ZY9 (b).

Nos ensaios de indentação, as forças aplicadas na série ZY3 foram de 200 e 300 N, enquanto para a série ZY9 foi utilizada 50 N.

O comportamento da dureza Vickers em função da composição é apresentado na Figura 3.3. A dureza da amostra ZY9T20 não foi medida neste ensaio porque a amostra não conservou sua integridade durante as indentações.

As adições de titânia nas amostras da série ZY3 provocam o aumento do tamanho de grãos, fig. 3.1a, estabilizam a estrutura tetragonal, fig 3.2a, e diminuem os valores da dureza Vickers, fig 3.3a. O aumento da concentração da fase cúbica em baixas concentrações de titânia também pode contribuir para este decréscimo. Na série ZY9, com a adição de titânia, a dureza, fig.3.3b, aumenta inicialmente e diminui posteriormente, em relação inversa à variação do tamanho de grãos, fig 3.1b, e provavelmente aumenta com o aumento da concentração da estrutura tetragonal, fig 3.2b.

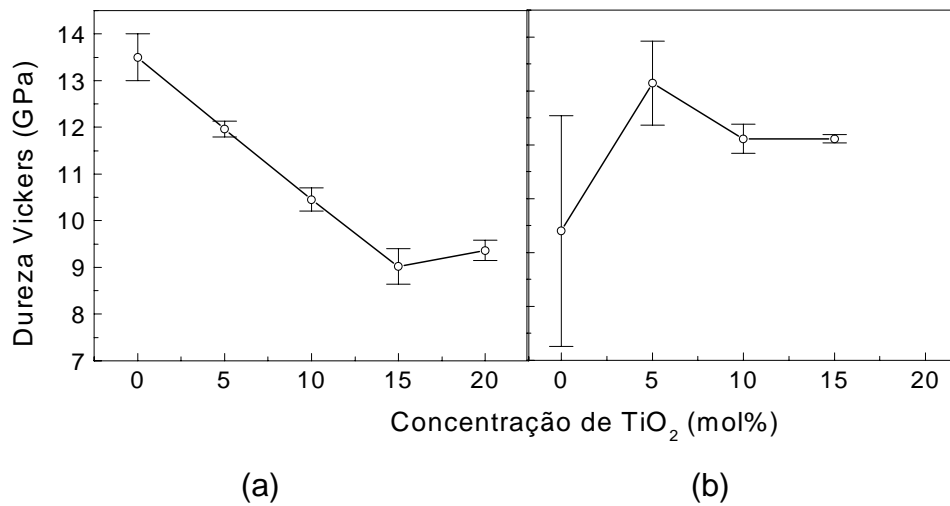


Figura 3.3. Dureza Vickers das amostras das série ZY3 (a) e ZY9 (b) de cerâmicas de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$ , sinterizadas a 1400 °C por 05 horas, em função da concentração molar de  $TiO_2$ .

O resultado obtido para a tenacidade à fratura das amostras da série ZY3, sinterizadas a 1400 °C por 05 horas, é apresentado na Figura 3.4. As trincas, pelas suas características, foram classificadas como sendo do tipo Palmqvist. Observa-se que a tenacidade à fratura aumenta com a adição de até 10 mol% de  $TiO_2$ , atingindo valores expressivamente elevados para as amostras ZY3T10 e ZY3T15 em comparação ao resultado obtido para a amostra ZY3, diminuindo em maiores concentrações. As amostras da série ZY9, embora apresentem elevada dureza, as trincas produzidas durante as indentações não permitiram a determinação da tenacidade à fratura, fig. 3.5b.

A presença de fases secundária, provavelmente exerce um efeito deletério sobre as propriedades mecânicas, embora não sejam significativas em função de sua baixa concentração.

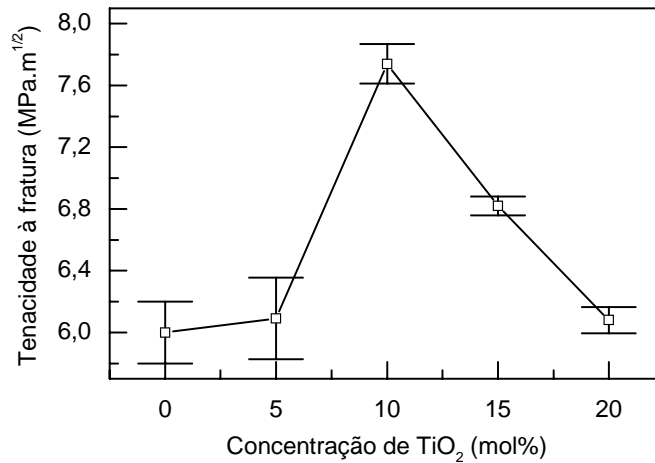
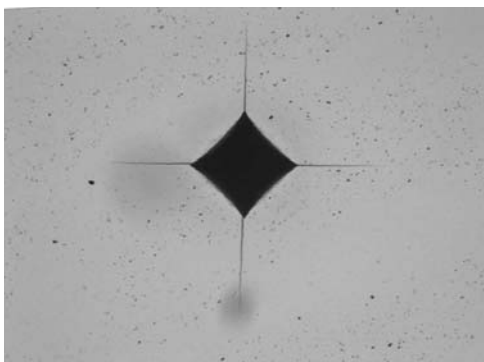
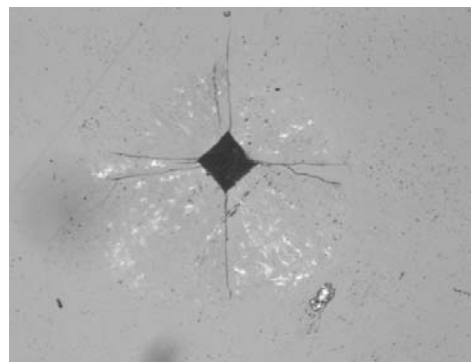


Figura 3.4 Tenacidade à fratura de cerâmicas de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (série ZY3), sinterizadas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  por 05 horas, em função da composição molar de  $\text{TiO}_2$ .

Na Figura 3.5 (a) e (b) são apresentadas as micrografias ópticas de indentações na amostras ZY3T5 e ZY9T5, respectivamente, sinterizadas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  por 05 horas. Observa-se, na série ZY3, que a indentação e a trinca apresentam as características típicas da zircônia estabilizada neste ensaio, enquanto na série ZY9, a trinca apresenta ramificações, não permitindo o cálculo da tenacidade.



(a)



(b)

Figura 3.5. Micrografias ópticas das indentações Vickers nas amostras ZY3T5 (a) e ZY9T5 (b), sinterizadas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  por 05 horas.



Na figura 3.6a são apresentadas micrografia MEV de amostras da série ZY3, referente às regiões onde se propaga a trinca originada nas indentações. Observa-se que os grãos na amostra ZY3, fig 3.6a, são relativamente uniformes nas dimensões e o modo de fratura da trinca é basicamente intergranular. Quanto à propagação das trincas, não ocorreram desvios significativos na direção original.

Na amostra ZY3T5 (figura 3.6b) observa-se que nas regiões onde a trinca encontra grãos menores, o modo de fratura é intergranular, enquanto com grãos maiores ocorre a fratura intragranular mantendo a direção de propagação da trinca. Os resultados do refinamento Rietveld mostram que esta amostra apresenta teores significativos da fase cúbica (>50%), fato que se reflete na tendência à fratura intragranular. O pequeno aumento da tenacidade à fratura é, portanto, consequência da energia dissipada na fratura destes grãos.

No caso da amostra ZY3T10 (figura 3.6c), a fratura intergranular predomina, enquanto o modo intragranular ocorre com menor intensidade que na amostra ZY3T5, devido à menor diferença entre as duas faixas de tamanho de grãos. O desvio de direção da trinca pode ser explicado pela análise dos resultados do refinamento Rietveld desta amostra, em que a fase tetragonal predomina (>60%) mesmo com grãos maiores. Observa-se também que alguns grãos, como aqueles apontados pelas setas, sofrem deformação, mas não fraturam, sugerindo o mecanismo de transformação induzida por tensão.

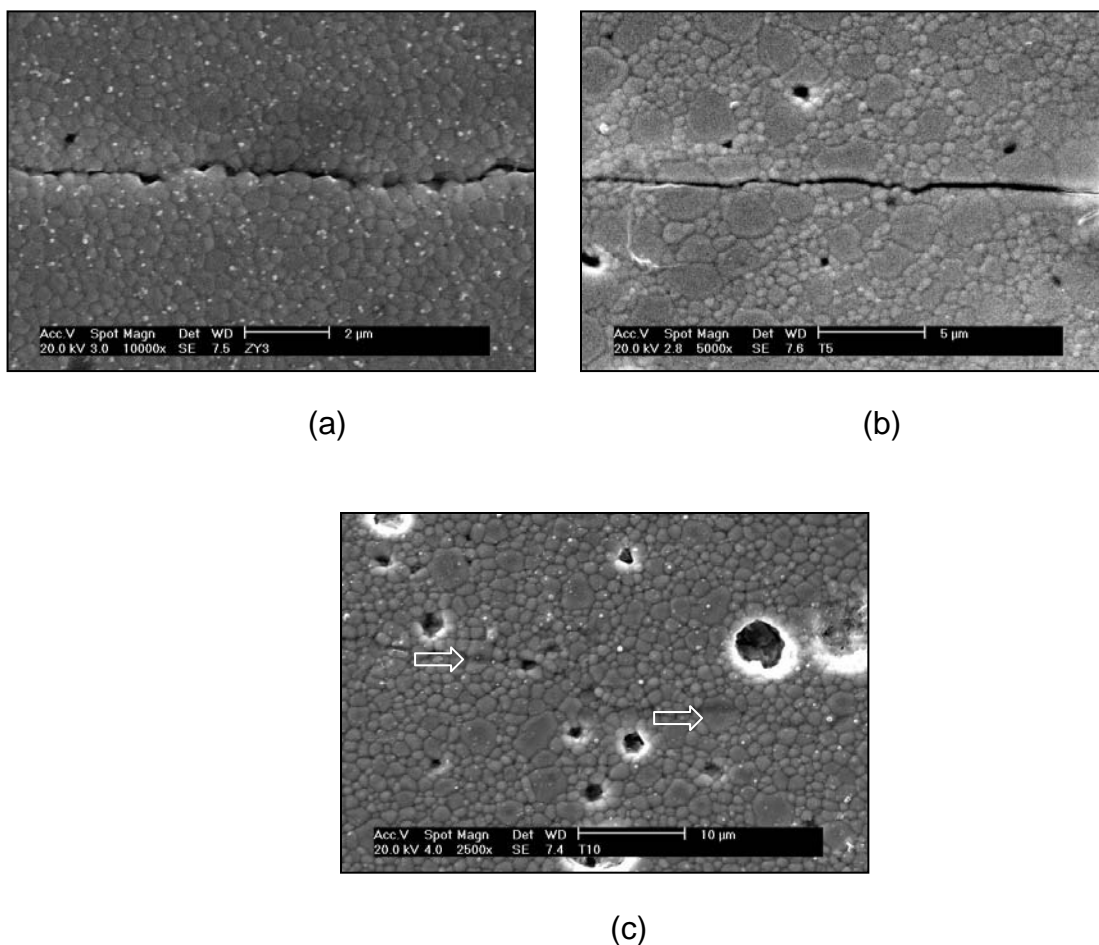


Figura 3.6. Micrografias MEV mostrando trincas da indentação Vickers: (a) amostra ZY3, (b) amostra ZY3T5 e (c) amostra ZY3T10.

#### 4. Conclusões

Com a adição de titânia em cerâmicas de zircônia-ítria ocorrem variações no tamanho de grãos e na concentração das fases cristalinas presentes e a formação de uma segunda fase, o titanato de zircônio. Observou-se que existe uma correlação direta entre estes fatores e as mudanças nas propriedades mecânicas. De uma forma geral, os valores de dureza variam inversamente com os valores dos tamanhos de grãos, o aumento da fase tetragonal parece estabilizar a dureza nas duas séries e a presença do titanato de zircônio pode ter um efeito deletério sobre as propriedades mecânicas. A tenacidade à fratura na série ZY3 mostra um aumento para valores intermediários de concentração de titânio, 10 a 15 mol%. A observação das micrografias das trincas



mostra mudanças no mecanismo de reforço estrutural. Grãos na fase tetragonal e com dimensões menores induzem à fratura intergranular, enquanto grãos na fase cúbica, com dimensões maiores favorecem a fratura intragranular. Amostras contendo uma mistura destes grãos exibem as duas modalidades de fratura. Grãos maiores na fase tetragonal mostram, além destes mecanismos de fratura já citados, a deformação de grãos que sugerem a ação do mecanismo de transformação de fases induzidas por tensão. Pode-se concluir que as propriedades mecânicas destas cerâmicas viabilizam sua utilização como material estrutural na fabricação de células a combustíveis do tipo óxido sólido .

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem aos Drs. N. B. Lima e E. Fancio pelas análises utilizando a técnica de Rietveld, aos colegas C. V. Morais e M. M. Serna pelas caracterizações, e ao Laboratório de Fenômenos de Superfície da EPUSP pela assistência nos ensaios de indentação Vickers.

### **5. Referências bibliográficas**

1. R. Stevens, *Zirconia and zirconia ceramics*. London, U.K.: Magnesium Elektron, 1986.
2. C. Piconi; G., Maccauro, Zirconia as ceramic biomaterial. *Biomaterials*, v.20, p.1-5, 1999.
3. O. Yamamoto, Solid oxide fuel cells: fundamentals and prospects. *Electrochem. Acta*, v.45, p.2423-2435, 2000.
4. C.A.B. Menezes, *Estudo da influência do teor de elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia – céria – ítria* . 2001. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
5. D.R. Ricci; S.M. Cunha; S. Silva; A.C. Mindrisz; L.M. Zarpelon; J.S.M. Nobre; J.O.A. Paschoal, *Obtenção de concentrado de ítrio por extração com solventes*. In: 35<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 7-10 junho, 1992, Caxambú, M.G. *Anais...* São Paulo: ABC, 1992, v.1, p.133-140.
6. B. Calès; J.F. Baumard, Mixed conduction and defect structure of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions. *J. Electrochem. Soc.*, v.131, p.2407-2423, 1984.



7. S.S. Liou; W.L. Worrell, Electrical properties of novel mixed-conducting oxides. *Appl. Phys. A*, v. 49, p. 25-31, 1989.
8. P. Beatrice; C. Pliangos; W.L. Worrell; C.G.Vayenas, Electrochemical promotion of ethilene and propylene on Pt deposited on yttria-titania-zirconia. *Solid State Ionics*, v.136-136, p. 833-837, 2000.
9. W. Pyda; K. Haberko; M.M. Bucko; M. Faryna, *ZY3s in the TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> system*. In: Badwal, S.P.S.; Bannister, M.J.; Hannink, R.H.J. *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster-Basel: Technomic, 1993. p.136-143.
- 10 M. Mori; Y. Hiei; H. Itoh; G.A. Tompsett; N.M. Sammes, Evaluation of Ni and Ti-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in high-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v.8921, p.1-14, 2003.
- 11 W.G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, The Cambridge Univiersity Press, Cambridge, 1954.
- 12 V. Ussui; F. Leitão; C. Yamagata; C.A.B. Menezes; D.R.R. Lazar; J.O.A. Paschoal, Synthesis of ZrO<sub>2</sub>-based ceramics for applications in SOFC. *Materials Science Forum*. Switzerland: , v.416-18, p.681 - 686, 2003.
- 13 V. Ussui; C.A.B. Menezes; D.R.R. Lazar; N.B. Lima; J.O.A. Paschoal, Avaliação da dureza e da tenacidade à fratura de cerâmicas do sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> preparadas por co-precipitação. Anais do 47<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2003, (CD-ROM), REF. 9-07.
- 14 C.B. Ponton; R.D. Rawlings, *Mater. Sci. Technol.*,5 (1989) 865.

## ABSTRACT

### Evaluation Of Mechanical Properties Of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Ceramics By Vickers Indentation

Ceramics in the ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system shows mixed ionic and electronic conductivity and are materials of interest for electrochemical applications in catalysis and as anode in solid oxide fuel cell, where mechanical properties are important requisite. This work presents the evaluation of hardness and fracture toughness in ceramics prepared from powders synthesized by coprecipitation. Samples were prepared with 3 and 9 mol% of yttria and with titania content from 0 to 20 mol%. Results showed that in the serie with 3 mol% of yttria, hardness decreases with adittions of up to 15 mol% of titania, while in the



---

serie with 9 mol%, hardness increases only up to 5 mol% of titania. The fracture toughness in the serie with 3 mol% of yttria increases with additions of about 10 mol% of titania. From SEM observations, this behavior was explained as a consequence of a change in the crack deflection mechanism.